

First Hit      Previous Doc      Next Doc      Go to Doc#

**End of Result Set**

L4: Entry 1 of 1

File: DWPI

Sep 17, 2002

DERWENT-ACC-NO: 1995-229108

DERWENT-WEEK: 200268

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Tin@ bismuth@ alloy plating bath with no sedimentation on storage - contg. at least one cpd. selected from poly:oxy:mono:carboxylic acid, poly:oxo:lactone and their salts

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
DIPSOL KK	DIPSN

PRIORITY-DATA: 1993JP-0289055 (November 18, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input checked="" type="checkbox"/> <a href="#">JP 3324844 B2</a>	September 17, 2002		007	C25D003/56
<input checked="" type="checkbox"/> <a href="#">JP 07138782 A</a>	May 30, 1995		007	C25D003/56

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 3324844B2	November 18, 1993	1993JP-0289055	
JP 3324844B2		JP 7138782	Previous Publ.
JP 07138782A	November 18, 1993	1993JP-0289055	

INT-CL (IPC): C25 D 3/56; C25 D 3/60

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07138782A

BASIC-ABSTRACT:

The Sn-Bi alloy plating bath contains at least one cpd. selected from polyoxymonocarboxylic acid, polyoxylactone and their salts. The plating bath has a pH of 2-9. The concn. of the polyoxymonocarboxylic acid, polyoxylactone and their salt is 0.2-2.0 mols/l, pref. 0.25-1.0 mols/l. Also claimed is that the Sn-Bi alloy plating is applied to a base in the Sn-Bi alloy plating bath.

ADVANTAGE - The bath forms a tin-bismuth alloy plated film contg. 0.1-75% bismuth for a wide electric current density range. The bath has no sedimentation or turbidity after continuous storage and less variation in bath compsns. Tin-bismuth alloy plating provides no corrosion, deformation or deterioration to a plated substance including ceramics lead glass, plastics, ferrite, etc.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平7-138782**

(43)公開日 平成7年(1995)5月30日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 25 D 3/56  
3/60

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平5-289055

(22)出願日

平成5年(1993)11月18日

(71)出願人 000109657

ディップソール株式会社

東京都中央区京橋3丁目2番17号

(72)発明者 桜井 仁志

千葉県松戸市高塚新田518-8 梨香台団  
地4-602

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54)【発明の名称】 Sn-Bi合金めっき浴及び該めっき浴を用いためっき方法

(57)【要約】

【目的】 被めっき物に侵食、変形、変質等の影響を与えない浴安定性が優れた錫-ビスマス合金めっき浴を提供すること。

【構成】 ポリオキシモノカルボン酸、ポリオキシラクトン及びこれらの塩から成る群から選ばれる少くとも一種の化合物とを含有することを特徴とするSn-Bi合金めっき浴。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオキシモノカルボン酸、ポリオキシラクトン及びこれらの塩から成る群から選ばれる少くとも一種の化合物とを含有することを特徴とするSn-Bi合金めっき浴。

【請求項2】 めっき浴のpHが2~9である請求項1記載のめっき浴。

【請求項3】 請求項1記載のSn-Bi合金めっき浴を用いて、基体にSn-Bi合金めっきを施すことを特徴とするめっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、Sn-Bi合金めっき浴及び該めっき浴を用いためっき方法に関する。更に詳しくは、被めっき物に侵食、変形、変質等の影響を与えないSn-Bi合金めっきを施すことができるSn-Bi合金めっき浴及びめっき方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 錫めっきやハンダめっきは、ハンダ付け性向上用として、また、エッティングレジスト用として弱電或いは電子工業の分野で広く利用されてきた。しかし、錫めっきにはホイスカーの問題があり、ハンダめっきには鉛による水質汚染の問題がクローズアップされてきている。近年、このような問題を生じない新しいめっき方法として、錫-ビスマス合金めっきが有望視されている。この錫-ビスマス合金めっきは、低融点めっきとして従来から注目されており、ビスマス含有量が30~50重量% (以下、%と略称する) のめっきを対象としたものが多い。しかし、多量のビスマスを溶解する必要性から錫-ビスマス合金めっき浴は一般に強酸性である。例えば、特開昭63-14887号公報は、ビスマス合金めっき浴の一種として錫-ビスマス合金めっき浴を開示するが、ビスマス塩を溶解するのに有機スルホン酸を添加して強酸性にしている。また、特開平2-88789号公報は、無機酸や有機スルホン酸を添加して強酸性にしている。本発明者らが測定したところによると、これらめっき浴は0.5以下のpHを有する。しかしながら、錫めっきやハンダめっきの対象となる部品は、セラミックス、鉛ガラス、プラスチック、フェライト等の絶縁物質を複合化したものが多く、侵食、変形、変質等の影響を受けやすいため、強酸性ではない錫-ビスマス合金めっき浴の開発が望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、被めっき物に侵食、変形、変質等の影響を与えない浴安定性が優れた錫-ビスマス合金めっき浴を提供することにある。本発明は、また、基体にSn-Bi合金めっきを効率的に施すことができるめっき方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、めっき浴成分として、ポリオキシモノカルボン酸、ポリオキシラクトン又はこれらの塩を用いると、中性域でも、ビスマス含有量が0.1~75%の錫-ビスマス合金めっき浴を形成でき、かかるめっき浴を使用すれば、セラミックス、鉛ガラス、プラスチック、フェライト等を含む被めっき物でも、侵食、変形、変質等の影響を受けることなくめっきができる、更には長期間放置しても沈殿等の発生のない浴安定性に優れためっき浴が得られるとの知見に基づいてなされたのである。即ち、本発明は、ポリオキシモノカルボン酸、ポリオキシラクトン及びこれらの塩から成る群から選ばれる少くとも一種の化合物とを含有することを特徴とするSn-Bi合金めっき浴を提供する。本発明は、又、上記Sn-Bi合金めっき浴を用い基体にSn-Bi合金めっきを施すことを特徴とするめっき方法を提供する。

【0005】 本発明で使用するポリオキシモノカルボン酸としては、分子内にヒドロキシル基を2個以上、好ましくは2~6個有し、かつカルボキシル基を1個有する化合物があげられる。このような化合物としては、炭素数が3~7のものが好ましい。具体的には、グリセリン酸、グルコン酸、グルコヘプトン酸が例示される。本発明で使用するポリオキシラクトンとしては、分子内にヒドロキシル基を2個以上、好ましくは2~5個有するラクトンがあげられる。このような化合物としては、炭素数が3~7のものが好ましい。具体的には、グルコノラクトンやグルコヘプトノラクトンをあげることができる。

【0006】 又、これらのポリオキシモノカルボン酸やポリオキシラクトンの塩の例としては、アルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム、リチウム塩)、アルカリ土類金属塩(マグネシウム、カルシウム、バリウム塩等)、二価の錫塩、ビスマス塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩(モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等)をあげることができる。このうち、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、二価の錫塩及びビスマス塩が好ましい。上記ポリオキシモノカルボン酸、ポリオキシラクトン及びその塩は、一種又は二種以上の混合物として使用することができる。Sn-Bi合金めっき浴におけるポリオキシモノカルボン酸、ポリオキシラクトンまたはその塩の濃度は任意とすることができるが、0.2~2.0モル/1とするのが好ましく、特に好ましくは、0.25~1.0モル/1である。

【0007】 本発明のめっき浴における錫イオン濃度は、二価の錫イオンが1~50g/1の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは5~40g/1である。又、ビスマスイオン濃度は、三価のビスマスイオンが0.2~40g/1の範囲にあるのが好ましい。これら金属イオ

ン濃度は、水溶液中でこれらいオンに解離することのできる錫化合物及びビスマス化合物を水に添加することにより調節される。本発明で用いることのできる二価の錫化合物及び三価のビスマス化合物としては、各々の金属の水酸化物、酸化物、硫酸塩、塩酸塩、スルファミン酸塩、ピロリン酸塩、カルボン酸塩、アミノ酸塩またはスルホン酸塩であり、好ましくは、金属の酸化物、硫酸塩、塩酸塩があげられる。カルボン酸塩の具体例としては、上に例示したポリオキシモノカルボン酸塩、ポリオキシラクトンの塩のほか、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸、乳酸、グリコール酸等のオキカルボン酸があげられる。また、アミノ酸塩の具体例としては、アスパラギン、ヒスチジン、ロイシン、セリン、バリン、チロシン、トリプトファン、プロリン、グリシン及びアラニンの塩があげられる。スルホン酸塩の例としては、アルカンスルホン酸塩、アルカノールスルホン酸塩、フェノールスルホン酸塩があげられる。このうち、アルカンスルホン酸の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、イソプロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸及びヘキサンスルホン酸をあげることができ、アルカノールスルホン酸の具体例としては、2-ヒドロキシタンスルホン酸、3-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシブタンスルホン酸をあげることができ。フェノールスルホン酸の具体例としては、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸及びジメチルフェノールスルホン酸をあげることができる。

【0008】本発明のめっき浴には、めっき時の通電性を良好にするために、硫酸、塩酸、スルファミン酸、ピロリン酸、スルホン酸等のアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム、リチウム塩）、アルカリ土類金属塩（マグネシウム、カルシウム、バリウム塩等）、アンモニウム塩、有機アミン塩（モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等）等を含有させることができる。具体的には、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、スルファミン酸モノメチルアミン等が挙げられ、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムが特に好ましい。これら塩の含有量は、10～200g/1、好ましくは50～150g/1である。本発明のめっき浴には、上記成分に加え、光沢剤、平滑剤を添加することができる。光沢剤としては、例えば、アルキルノニルフェニルエーテル等のノニオン界面活性剤、脂肪族アミンと有機酸エステルとの反応生成物に無水フタル酸を反応させて得た水溶性光沢剤が挙げられ、平滑剤としては、ペプトン及びゼラチン等が挙げられる。これら光沢剤及び/または平滑剤等を使用する場合、上記界面活性剤の使用量は、0.1～20g/1、好ましくは、4～8g/1であり、脂肪族アミンを原料とする水溶性光沢剤の使用量は、0.1～2

0g/1、好ましくは、0.2～10g/1であり、ペプトンまたはゼラチンの使用量は、0.1～20g/1、好ましくは、0.2～10g/1である。これら光沢剤や平滑剤の添加により、均一かつ微細なめっきを得ることができる。

【0009】上記のような成分を含有する本発明の錫一ビスマスめっき浴は、pHが2～9であるのが好ましい。より好ましくはpH4～8である。pHが2未満では、酸性が強過ぎ、9を越えると金属イオン、特にビスマスイオンの安定性、及びアルカリ性による被めっき物の浸食、変形、変質等の影響が問題になるからである。

pHの調節は、上記各成分の使用割合を上記範囲内で適宜調節することにより行うことができる。また、pHを上記範囲に調整するために酸、アルカリを使用することもできる。なお、ビスマス化合物として酸化ビスマスを使用する場合には、酸化ビスマスが上記範囲のpHでは水に溶解し難いので、強酸で予め水に溶解させた後アルカリで上記範囲内のpHに調整することになる。かかる強酸としては、硫酸、塩酸、スルホン酸、ピロリン酸等を挙げることができる。中和に使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等を使用することができる。

【0010】次に、本発明の浴を使用するめっき方法について説明する。本発明のめっき浴でSn-Bi合金めっきを施す対象となる基体（被めっき物）としては、銅及びしんちゅう等の銅合金、鉄及び鉄合金、ニッケル及びニッケル合金等の金属、セラミックス、鉛ガラス、プラスチック、フェライト等の絶縁物質を複合化した金属があげられる。特に、セラミックス、鉛ガラス、プラスチック、フェライト等の絶縁物質を複合化した金属を使用した場合に、本発明の方法は有効である。めっきを行う場合、陰極を被めっき物とし、陽極には、錫-ビスマス合金、ビスマス金属、錫金属、場合によっては白金めっきしたチタン板、カーボン板等の不溶性陽極を使用することができる。浴温は通常10～40°C、好ましくは15～30°Cである。陰極電流密度は通常0.1～5A/dm<sup>2</sup>とすることができる。めっき時間は要求されるめっきの膜厚にもよるが、1～120分、好ましくは5～60分である。攪拌は、液流、カソードロッカ等の機械的攪拌を行うことができる。膜厚は、広い範囲のものが可能であるが、一般に、0.5～500μm、好ましくは、5～20μmである。得られる錫-ビスマス合金めっき中のビスマス含有率は、通常、0.1～75%、好ましくは5～70%である。めっき期間中、pHを2～9に維持するのが好ましい。

【0011】めっきに際して、被めっき物は、常法により前処理したあとにめっき工程に付される。前処理工程では、浸漬脱脂、酸洗、陽極の電解洗浄及び活性化の少なくとも1つの操作が行われる。各操作間は水洗を行う。めっき後は得られた皮膜を簡単に洗浄して乾燥すれ

ばよい。めっき工程は、静止浴のみならずバケルでも実施することができる。また、錫めっきやハンダめっき後に行われる変色防止処理（第三リン酸ナトリウム水溶液への浸漬処理等）を行ってもよい。本発明のめっき液は、浴成分を適当な補給剤により一定に保つことにより、液を更新することなく長期に使用することができる。

## 【0012】

【発明の効果】本発明によれば、ビスマス含有率が0.1～7.5%の錫-ビスマス合金めっき皮膜を広い電流密度範囲にわたって形成することができる。また、本発明の浴は長期保存しても沈殿、濁り等の発生がなく、浴組成の変動の極めて少い安定した浴である。本発明のめっき方法により基体に施される錫-ビスマス合金めっきは、融点、ハンダ付け性及びホイスカ-性の点で現状の錫-鉛合金めっき（ハンダめっき）に匹敵し、セラミック、鉛ガラス、プラスチック、フェライト等を含む被めっき物に対する侵食が防止できる。次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

## 【0013】

## 【実施例】

## 実施例1～8

銅板を5 w/v%脱脂-39〔ディップソール（株）製〕で脱脂し、10.5 w/w%塩酸で酸洗した後、5 w/w%NC-20〔ディップソール（株）製〕及び7 w/v%水酸化ナトリウムの溶液で電解洗浄を行い、電解洗浄後3.5\*

\* %塩酸で活性化した。各操作間で水洗を行った。一方、表-1に示すめっき液をアクリル製のめっき槽に入れ、陽極に白金板を使用し、陰極に上記の活性化した銅板を接続して、表-2の条件でめっきを行った。なお、めっき浴調製に使用した金属化合物は、硫酸錫及び硫酸ビスマスである。得られためっきの膜厚と合金組成を測定した。めっき膜厚の測定は電磁式膜厚計で行い、合金組成の測定はケイ光X線分析で行った。次いで、得られためっきのハンダ付け性及びホイスカ-発生を評価した。ハ

ンダ付け性はメニスコグラフ（レスカ社製ソルダーチェッカ-）による垂直浸漬法を用い、ぬれによる浮力がゼロとなる点（ゼロクロスマウス）を測定した。ホイスカ-発生の評価は、しんちゅう上にめっきしたものについて、50°Cの恒温室に7日間放置させる加速テストを行い、めっき面を観察した。また、めっき浴の安定性については、各めっき液を室温に1週間放置した場合のめっき浴の沈殿、濁りの発生の有無について観察した。これらの結果を表-3に示す。

## 【0014】比較例1～5

20 表-4に示す組成のめっき液を使用し、表-5に示す条件で実施例と同様に行った。これらの結果を表-6に示す。なお、めっき浴調製に使用した金属化合物は、比較例1及び2ではホウ沸化錫及びホウ沸化鉛であり、比較例3～5では硫酸錫及び酸化ビスマスである。

## 【0015】

## 【表1】

表-1 めっき浴の組成

成分 (g/L)	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
S n <sup>2+</sup>	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	10	10
B i <sup>3+</sup>	2.5	2.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
グルコン酸	150	150	0	0	0	0	0	0
グルコヘプトン酸	0	0	0	0	120	120	120	120
グルコノラクトン	0	0	120	120	0	0	0	0
硫酸アンモニウム	80	80	0	0	0	0	0	0
塩化ナトリウム	0	0	80	80	0	0	0	0
メタスルホン酸アンモニウム	0	0	0	0	80	80	80	80
光沢剤I <sup>①</sup>	2	2	0	0	5	5	0	0
光沢剤II <sup>②</sup>	0	0	5	5	0	0	0	0
ペプトン	0	0	0	0	0	0	1	1
p H	8.0	8.0	3.5	3.5	4.5	4.5	6.0	6.0

\*1 脂肪族アミンと有機酸エステルの反応生成物に無水フタル酸を反応させて得た水溶性光沢剤

※ド15モル付加物

\*2 アルキルノニルフェニルエーテルのエチレンオキシ

【0016】

【表2】

表-2 めっき条件

## 実施例

1 2 3 4 5 6 7 8

陰極電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	5.0	0.2	5.0	0.2	5.0	0.2	5.0	0.2
めっき温度 (°C)	25	25	25	25	25	25	25	25
めっき時間 (分)	4	60	4	60	4	60	5	60

【0017】

\* \* 【表3】  
表-3 めっき皮膜の性質

項目	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
めっき外観 <sup>3</sup>	△	△	×	×	×	×	×	×
めっき膜厚 (μ)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
B i 含有率 (%)	6.5	6.8	35.2	38.1	36.9	37.5	53.3	55.5
融点 (°C)	200	200	180	180	180	180	145	145
ハンド付け性	1.2	1.2	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8
ホイスカ-発生	無 <sup>4</sup>	無 <sup>4</sup>	無	無	無	無	無	無
浴の安定性 <sup>5</sup>	無	無	無	無	無	無	無	無

\*3 △: 半光沢、×: 無光沢

※有無)

\*4 但し、コブ状突起物有

【0018】

\*5 一週間室温放置後の浴の状態(沈澱、濁りの発生の※

【表4】

表-4 めっき浴の組成

成分 (g/L)	比較例				
	1	2	3	4	5
S n <sup>2+</sup>	18	18	3.3	22.5	22.5
B i <sup>3+</sup>	0	0	14.2	2.5	7.5
P b <sup>2+</sup>	1.5	9	0	0	0
硫酸	0	0	0	0	0
硫酸アンモニウム	0	0	0	80	0
メタンスルホン酸	0	0	98	0	0
メタスルホン酸アンモニウム	0	0	0	0	80
クエン酸	0	0	50	120	50
マロン酸	0	0	0	0	120
ホウフッ化水素酸	180	180	0	0	0
ホウ酸	20	20	0	0	0
光沢剤II	0	0	5	5	5
ペプトン	1	1	0	0	0
p H	1>	1>	0.5>	8.0	4.5

【0019】

★ ★ 【表5】  
表-5 めっき条件比 較 例  
1 2 3 4 5

陰極電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	2.0	2.0	0.3	5.0	5.0
めっき温度 (°C)	20	20	20	25	25
めっき時間 (分)	6	6	40	4	4

【0020】

\* \* 【表6】  
表-6 めっき皮膜の性質

項目	比較例				
	1	2	3	4	5
めっき外観 <sup>3</sup>	×	×	△	×	×
めっき膜厚 (μ)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
B i 含有率 (%)	0	0	35	6.7	36.0
P b 含有率 (%)	10.0	40.0	0	0	0
融点 (°C)	220	185	180	200	180
ハンダ付け性	1.2	0.9	0.9	1.2	0.9
ホイスカ発生	無 <sup>4</sup>	無	無	無 <sup>4</sup>	無
浴の安定性 <sup>5</sup>	有	有	有	有	有

<sup>3</sup> △: 半光沢、×: 無光沢

※銅板の代わりに銅と鉛ガラスの複合部品を被めっき物とした以外は、実施例1～8及び比較例1～3のめっき浴を使用して実施例1～8及び比較例1～3と同じ方法でめっきを行い、鉛ガラスへの侵食性を調べた。侵食性は、実体顕微鏡による観察で行った。

<sup>4</sup> 但し、コブ状突起物有<sup>5</sup> 一週間室温放置後の浴の状態（沈澱、濁りの発生の有無）

表-3と表-6との比較から、ハンダ付け性、及びホイスカ発生に関しては有意差は認められない。また、本発明の浴は、浴の安定性の面でも優れている。

【0021】実施例9～16及び比較例6～8

※

表-7

	実施例								比較例		
	9	10	11	12	13	14	15	16	6	7	8
めっき浴 <sup>4</sup>	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
侵食	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有	有

<sup>4</sup> めっき浴は、先行する実施例（比較例）番号で表示した。

表-7から、pHが1より小さい比較例のめっき浴では鉛ガラスに侵食が生じたのに対して、pHがより高い本発明のめっき浴では侵食が生じなかつことがわかる。このように本発明のめっき浴を使用すれば被めっき物に複合化した絶縁物質の侵食が有效地に防止できることが明らかである。

【0023】実施例17～24及び比較例9～11

★銅板の代わりにニッケルとフェライトの複合部品を被めっき物とした以外は、実施例1～8及び比較例1～3のめっき浴を使用して、実施例1～8及び比較例1～3と同じ方法でめっきを行い、フェライトへの侵食性を調べた。

【表8】

	実施例								比較例		
	17	18	19	20	21	22	23	24	9	10	11

11		12								12		
めっき浴*	4	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
侵食		無	無	無	無	無	無	無	無	有	有	有

【0024】表-8から、pHが1より小さい比較例のめっき浴ではフェライトに侵食が生じたのに対して、pHがより高い本発明のめっき浴では侵食が生じなかった\*

\* ことがわかる。このように本発明のめっき浴を使用すれば被めっき物に複合化した絶縁物質の侵食が有効に防止できることが明らかである。

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the plating approach which used the Sn-Bi alloy-plating bath and this plating bath. Furthermore, it is related with the Sn-Bi alloy-plating bath and the plating approach of performing in detail the Sn-Bi alloy plating which does not have effect of pervasion, deformation, deterioration, etc. on a plated object.

[0002]

[Description of the Prior Art] Tinning and pewter plating are widely used in the field of weak electric current or electronic industry as the object for soldering disposition tops, and an object for etching resist. However, there is a problem of a whisker in tinning and a close-up of the problem of the water pollution by lead has been taken by pewter plating. In recent years, promising \*\* of the tin-bismuth alloy plating is carried out as the new plating approach which does not produce such a problem. This tin-bismuth alloy plating attracts attention from the former as low-melt point point plating, and there are many things [ content / bismuth ] for 30 - 50% of the weight (it is hereafter called % for short) of plating. However, generally the need of dissolving a lot of bismuths to a tin-bismuth alloy plating bath is strong acid nature. For example, although JP,63-14887,A indicates a tin-bismuth alloy plating bath as a kind of a bismuth alloy plating bath, although bismuth salt is dissolved, it adds an organic sulfonic acid, and makes it strong acid nature. Moreover, JP,2-88789,A adds an inorganic acid and an organic sulfonic acid, and makes them strong acid nature. According to the place which this invention persons measured, these plating baths have 0.5 or less pH. However, there are many to which the components set as the object of tinning or pewter plating compound-ized insulating materials, such as ceramics, lead glass, plastics, and a ferrite, and since it is easy to be influenced of pervasion, deformation, deterioration, etc., development of the tin-bismuth alloy plating bath which is not strong acid nature is desired.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the tin-bismuth alloy plating bath excellent in the bath stability which does not have effect of pervasion, deformation, deterioration, etc. on a plated object. This invention aims at offering the plating approach that a Sn-Bi alloy plating can be performed efficiently to a base again.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a plating bath component, if polyoxy monocarboxylic acid, polyoxy lactone, or these salts are used, this invention If a bismuth content can form the tin-bismuth alloy plating bath which is 0.1 - 75% and uses this plating bath also in a neutral region Even if plating also of the plated object containing the ceramics, lead glass, plastics, a ferrite, etc. was completed and it left it further for a long period of time, without being influenced of pervasion, deformation, deterioration, etc., it was made based on knowledge that the plating bath excellent in bath stability without generating, such as precipitate, is obtained. That is, the Sn-Bi alloy-plating bath characterized by this invention containing at least a kind of compound chosen from the group which consists of polyoxy monocarboxylic acid, polyoxy lactone, and these salts is offered. This invention offers the plating

approach characterized by performing a Sn-Bi alloy plating to a base using the above-mentioned Sn-Bi alloy-plating bath again.

[0005] The compound which has preferably two or more hydroxyls [ 2-6 ] in intramolecular, and has one carboxyl group in it as polyoxy monocarboxylic acid used by this invention is raised. As such a compound, the thing of 3-7 has a desirable carbon number. Specifically, a glyceric acid, a gluconic acid, and glucoheptonic acid are illustrated. As polyoxy lactone used by this invention, the lactone which has preferably two or more hydroxyls [ 2-5 ] is raised to intramolecular. As such a compound, the thing of 3-7 has a desirable carbon number. Specifically, glucono lactone and glucoheptonolactone can be raised.

[0006] Moreover, as an example of the salt of these polyoxy monocarboxylic acid and polyoxy lactone, an alkali-metal salt (sodium, a potassium, lithium salt), an alkaline earth metal salt, the tin salt (magnesium, calcium, barium salt, etc.) of bivalence, bismuth salt, ammonium salt, and organic amine salts (monomethylamine, dimethylamine, a trimethylamine, ethylamine, isopropylamine, ethylenediamine, diethylenetriamine, etc.) can be raised. Among these, sodium salt, potassium salt, ammonium salt, the tin salt of bivalence, and bismuth salt are desirable. The above-mentioned polyoxy monocarboxylic acid, polyoxy lactone, and its salt can be used as a kind or two sorts or more of mixture. Although the concentration of the polyoxy monocarboxylic acid in a Sn-Bi alloy-plating bath, polyoxy lactone, or its salt is arbitrary, it is 0.25-1.0 mols/l. to carry out in 0.2-2.0 mols/l. desirable especially preferably.

[0007] The tin ion concentration in the plating bath of this invention is 5 - 40 g/l preferably [ that the tin ion of bivalence is in the range of 1 - 50 g/l ], and more preferably. Moreover, as for bismuth ion concentration, it is desirable that trivalent bismuth ion is in the range of 0.2 - 40 g/l. These metal ion concentration is adjusted by adding in water the tin compound and bismuth compound which can be dissociated to these ion in a water solution. As the tin compound and the trivalent bismuth compound of bismuth bivalence which can be used by this invention, it is the hydroxide, the oxide, the sulfate, the hydrochloride, the sulfamate, the pyrophosphate, the carboxylate, amino acid salt, or sulfonate of each metal, and metaled oxide, a sulfate, and a hydrochloride are raised preferably. As an example of carboxylate, hydroxy acid, such as monocarboxylic acid, such as a formic acid besides the polyoxy monocarboxylic acid salt illustrated above and the salt of polyoxy lactone, an acetic acid, and a propionic acid, a lactic acid, and a glycolic acid, is raised. Moreover, as an example of an amino acid salt, the salt of an asparagine, a histidine, a leucine, a serine, a valine, a thyrosin, a tryptophan, a proline, a glycine, and an alanine is raised. As an example of a sulfonate, an alkane sulfonate, an alkanol sulfonate, and a phenolsulfonic acid salt are raised. Among these, as an example of an alkane sulfonic acid, methansulfonic acid, ethane sulfonic acid, a propane sulfonic acid, an isopropanal pan sulfonic acid, a butane sulfonic acid, a pentane sulfonic acid, and a hexane sulfonic acid can be raised, and 2-hydroxy ethane sulfonic acid, a 3-hydroxy propane sulfonic acid, and a 2-hydroxy butane sulfonic acid can be raised as an example of an alkanol sulfonic acid. As an example of phenolsulfonic acid, phenolsulfonic acid, a cresol sulfonic acid, and a dimethylphenol sulfonic acid can be raised.

[0008] The plating bath of this invention can be made to contain alkali-metal salts (sodium, a potassium, lithium salt), such as a sulfuric acid, a hydrochloric acid, sulfamic acid, a pyrophosphoric acid, and a sulfonic acid, an alkaline earth metal salt, ammonium salt (magnesium, calcium, barium salt, etc.), organic amine salts (monomethylamine, dimethylamine, a trimethylamine, ethylamine, isopropylamine, ethylenediamine, diethylenetriamine, etc.), etc. in order to make good energization nature at the time of plating. An ammonium sulfate, an ammonium chloride, a sodium pyrophosphate, sulfamic acid monomethylamine, etc. are mentioned, and, specifically, an ammonium sulfate and especially an ammonium chloride are desirable. The content of these salts is 50 - 150 g/l preferably ten to 200 g/l. In addition to the above-mentioned component, a brightener and a lubricating agent can be added in the plating bath of this invention. As a brightener, nonionic surface active agents, such as the alkyl nonylphenyl ether, and the water-soluble brightener which phthalic anhydride was made to react to the resultant of fatty amine and organic-acid ester, and was obtained are mentioned, and a peptone, gelatin, acire etc. are mentioned as a lubricating agent, for example. When using these brighteners, a lubricating agent, agent etc., the amount of the above-mentioned surfactant used is 4 - 8 g/l preferably 0.1 to 20 g/l, the amount

of the water-soluble brightener used which uses fatty amine as a raw material is 0.2 - 10 g/l preferably 0.1 to 20 g/l, and the amount of a peptone or the gelatin used is 0.2 - 10 g/l preferably 0.1 to 20 g/l. Homogeneity and detailed plating can be obtained by addition of these brighteners or a lubricating agent.

[0009] As for the tin-bismuth plating bath of this invention containing the above components, it is desirable that pH is 2-9. It is pH 4-8 more preferably. It is because the effect of the corrosion of the plated object by the stability of a metal ion, especially bismuth ion and alkalinity, deformation, deterioration, etc. will become a problem if acidity of pH is too strong and it exceeds 9 less than by two. Accommodation of pH can be performed by above-mentioned being within the limits and adjusting the operating rate of each above-mentioned component suitably. Moreover, an acid and alkali can also be used in order to adjust pH to the above-mentioned range. In addition, since it is hard to dissolve the bisumuth oxide in water by pH of the above-mentioned range in using the bisumuth oxide as a bismuth compound, the back alkali beforehand dissolved in water with strong acid will adjust to pH of above-mentioned within the limits. As this strong acid, a sulfuric acid, a hydrochloric acid, a sulfonic acid, a pyrophosphoric acid, etc. can be mentioned. As alkali used for neutralization, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, aqueous ammonia, etc. can be used. PA 2-9

[0010] Next, the plating approach which uses the bath of this invention is explained. As a base (plated object) used as the object which performs a Sn-Bi alloy plating, the metal which compound-ized insulating materials, such as metals, such as copper alloys, such as copper and \*\*\*\*\*\*, iron and an iron alloy, nickel, and a nickel alloy, ceramics, lead glass, plastics, and a ferrite, is raised with the plating bath of this invention. When the metal which compound-ized insulating materials, such as ceramics, lead glass, plastics, and a ferrite, especially is used, the approach of this invention is effective. When galvanizing, cathode can be used as a plated object and insoluble anodes, such as a tin-bismuth alloy, a bismuth metal, a tin metal, a titanium plate that carried out platinum plating depending on the case, and a carbon plate, can be used for an anode plate. 10-40 degrees C of bath temperature are usually 15-30 degrees C preferably. Cathode current density is usually 0.1 - 5 A/dm<sup>2</sup>. It can carry out. Although plating time amount is based also on the thickness of the plating demanded, it is 5 - 60 minutes preferably for 1 to 120 minutes. Stirring can perform mechanical stirring of a liquid flow, a cathode locker, etc. Although the thing of the large range is possible for thickness, generally it is 5-20 micrometers preferably 0.5-500 micrometers. The bismuth content under tin-bismuth alloy plating obtained is usually 5 - 70% preferably 0.1 to 75%. It is desirable during a plating period to maintain pH to 2-9.

[0011] On the occasion of plating, after pretreating a plated object with a conventional method, it is given to a plating process. In a head end process, immersion cleaning, acid washing, electrolytic cleaning of an anode plate, and at least one actuation of activation are performed. It rinses between each actuation. After plating washes the obtained coat simply and should just dry it. A plating process can carry out not only a quiescence bath but a barrel. Moreover, discoloration prevention processings (immersion processing to the third sodium phosphate water solution etc.) performed after tinning or pewter plating may be performed. The plating liquid of this invention can be used for a long period of time by keeping a bath component constant with a suitable supplement, without updating liquid. [0012]

[Effect of the Invention] According to this invention, bismuth content can form the tin-bismuth alloy plating coat which is 0.1 - 75% over the large current density range. Moreover, even if it carries out the mothball of the bath of this invention, it does not have generating of precipitation, muddiness, etc., and they are very few stable baths of fluctuation of a bath presentation. The tin-bismuth alloy plating performed to a base by the plating approach of this invention is equal to the present tin lead alloy plating (pewter plating) in respect of the melting point, soldering nature, and whisker nature, and can prevent the pervasion to the plated object containing the ceramics, lead glass, plastics, a ferrite, etc. Next, this invention is not limited by these although an example explains this invention.

[0013]

[Example]

The solution of the 5 w/v% cleaning -39 [the product made from 5 w/w%NC[ after degreasing by] made

from DIP SOL and carrying out acid washing with a 10.5 w/w% hydrochloric acid ]-20[DIP SOL], and a 7 w/v% sodium hydroxide performed electrolytic cleaning, and one to example 8 copper plate was activated with the hydrochloric acid after [ electrolytic cleaning ] 3.5%. It rinsed by being between each actuation. On the other hand, the plating liquid shown in Table -1 was put into the plating tub made from an acrylic, the platinum plate was used for the anode plate, the copper plate which the above activated was connected to cathode, and it galvanized on condition that Table -2. In addition, the metallic compounds used for plating bath preparation are sulfuric-acid tin and a sulfuric-acid bismuth. The thickness of plating and the alloy presentation which were acquired were measured. Measurement of plating thickness was performed by the electromagnetic thickness gage, and measurement of an alloy presentation was performed by cay light X-ray analysis. Subsequently, the soldering nature of plating and whisker generating which were acquired were evaluated. Soldering nature measured the point (zero cross time) that the buoyancy by wetting served as zero, using the perpendicular dip coating by the MENISU cog rough (Rhesca Co., Ltd solder checker). About what was galvanized on \*\*\*\*\*\*, evaluation of whisker generating performed accelerated aging which a 50-degree C thermostatic chamber is made to leave for seven days, and observed the plating side. Moreover, it observed about precipitation of the plating bath at the time of leaving each plating liquid for one week in a room temperature about the stability of a plating bath, and the existence of generating of muddiness. These results are shown in Table -3.

[0014] The plating liquid of the presentation shown in one to example of comparison 5 table -4 was used, and it carried out like the example on the conditions shown in Table -5. These results are shown in Table -6. In addition, the metallic compounds used for plating bath preparation are hoe \*\*\*\*\* and hoe \*\*\*\*\* in the examples 1 and 2 of a comparison, and are sulfuric-acid tin and the bisumuth oxide in the examples 3-5 of a comparison.

[0015]

[Table 1]

Table -1 The presentation of a plating bath	Fruit **	Example A component
(g/L) 1 2 3 4 5 6 7 8	Sn2+	22.5 22.5 22.5 22.5 22.5 10 10 Bi3+ 2.5 2.5
7.5 7.5 7.5 7.5 7.5 7.5 7.5 7.5	Gluconic acid	150 150 0 0 0 0 0 0
glucono lactone	glucoheptonic acid	0 0 120 120 120 120 120
0 0 120 1200 0 0 0	Ammonium sulfate	80 80 0 0 0 0 0 0
0 0 Methanesulfon Acid ammonium	Sodium chloride	0 0 80 80 0 0
0 0 0 0 80 80 80	Brightener I*1	2 2 0 0 5 5 0 0
0 5 0 0 0 0 0	Brightener II*2	0 0 0 0 0 0 0 0
Peptone 0 0 0 0 0 1 1	pH 8.0 8.0 3.5 3.5 4.5 4.5 6.0 6.0	----- * 1

Water-soluble brightener \*2 which phthalic anhydride was made to react to the resultant of fatty amine and organic-acid ester, and was obtained 15 mol addition product of ethylene oxide of the alkyl nonylphenyl ether [0016]

[Table 2]

Table -2 Plating conditions	Fruit **	Example 1 2 3 4 5 6 7 8
Cathode current density 5.0 (A/dm <sup>2</sup> )	0.2 5.0 0.2 5.0 0.2 5.0 0.2	plating temperature
(degree C) 25 25 25 25 25 25 25	25 25 25 25 25 25 25	Plating time amount (minute) 4 60 4 60 4 60 5 60

[0017]

[Table 3]

Table -3 The property of a plating coat	Fruit **	Example item 1 2 3 4 5 6
7 8	Plating appearance *3 ** ** x x x x x x	plating thickness (mu) 5.5 5.5
5.5 5.5 5.5 5.5 5.5 5.5	Bi content (%) 6.5 6.8 35.2 38.1 36.9 37.5	53.3 55.5 Melting point (degree C) 200
200 180 180 180 180 145	Soldering nature 1.2 1.2 0.9 0.9 0.9 0.9	0.9 0.8 0.8 Whisker generating
145 145	Nothing *4 Nothing *4 Nothing Nothing Nothing Nothing	Nothing *4 Nothing *4 Nothing Nothing Nothing Nothing
--- Stability *5 of a bath	Nothing Nothing Nothing Nothing Nothing Nothing	Nothing Nothing Nothing Nothing Nothing Nothing

----- \*3 \*\*; -- semigloss and x; mat \*4 the shape of however, a cob -- \*\*\*\*\* \*5

Condition (existence of generating of precipitation and muddiness) of the bath after one-week room temperature neglect

[0018]

[Table 4]

Table -4 The presentation of a plating bath ----- Ratio \*\* Example component (g/L)  
 1 2 3 4 5 ----- Sn<sup>2+</sup> 18 18 3.3 22.5 22.5 Bi<sup>3+</sup> 0 0 14.2 2.5 7.5 Pb<sup>2+</sup> 1.5 9 0 0 Zero  
 sulfuric acid 0 0 0 0 0 ammonium sulfate 0 0 0 80 0 methansulfonic acid 0 0 98 0 0 Methansulfonic acid  
 ammonium 0 0 0 0 80 citric acids 0 0 50 120 50 malonic acid 0 0 0 120 fluoroboric acid 180 180 0 0 0  
 boric acids 20 20 0 0 0 brightener II 0 0 5 5 Five peptones 1 1 0 0 0 pH 1> 1> 0.5> 8.0 4.5 -----  
 ----- [0019]

[Table 5]

Table -5 Plating conditions ----- Ratio \*\* Example 1 2 3 4 5 -----  
 ----- cathode-current-density (A/dm<sup>2</sup>) 2.0 2.0 0.3 5.0 5.0 Plating temperature (degree C) 20 20 20  
 25 25 plating time amount (minute) 6 6 40 4 4 ----- [0020]

[Table 6]

Table -6 The property of a plating coat ----- Ratio \*\* Example item 1 2 3 4 5 -----  
 ----- Plating appearance \*3 x x \*\* x x plating thickness (μm) 5.5 5.5 5.5 5.5 Bi  
 content (%) 0 0 35 6.7 36.0 Pb content (%) 10.0 40.0 0 0 0 Melting point (degree C) 220 185 180 200  
 180 soldering nature 1.2 0.9 0.9 1.2 0.9 whisker generating Nothing \*4 Nothing [ non-] Nothing \*4  
 Nothing ----- Stability \*5 of a bath \*\* \*\*\*\*\* \*3 \*\*; -  
 - semigloss and x; mat \*4 the shape of however, a cob -- \*\*\*\*\* \*5 Condition (existence of  
 generating of precipitation and muddiness) of the bath after one-week room temperature neglect  
 From the comparison with Table -3 and Table -6, a significant difference is not accepted about soldering  
 nature and whisker generating. Moreover, the bath of this invention is excellent also in the field of the  
 stability of a bath.

[0021] Except having used copper and composite part of lead glass as the plated object instead of six to examples 9-16 and example of comparison 8 copper plate, it galvanized using the plating bath of examples 1-8 and the examples 1-3 of a comparison by the same approach as examples 1-8 and the examples 1-3 of a comparison, and the erosiveness to lead glass was investigated. Erosiveness was performed by observation by the stereoscopic microscope.

[0022]

[Table 7]

Table -7 ----- Fruit \*\* Example Ratio \*\* Example 9 10 11 12 13 14 15 16 6 7  
 8 ----- plating bath \*4 1 2 3 4 5 6 7 8 1 2 3 Pervasion Nothing [ ] Nothing  
 Nothing Nothing Nothing Nothing Nothing Nothing \*\*\* \* The \*\* ----- \*4  
 plating bath was expressed as the example (example of comparison) number to precede.

By the plating bath of this invention with higher pH, it turns out to pervasion having arisen from Table -7 in lead glass in the plating bath of the example of a comparison with pH smaller than 1 that pervasion did not arise. Thus, if the plating bath of this invention is used, it is clear to a plated object that pervasion of the compound-ized insulating material can prevent effectively.

[0023] Except having used composite part of nickel and a ferrite as the plated object instead of nine to examples 17-24 and example of comparison 11 copper plate, the plating bath of examples 1-8 and the examples 1-3 of a comparison was used, it galvanized by the same approach as examples 1-8 and the examples 1-3 of a comparison, and the erosiveness to a ferrite was investigated.

[Table 8]

Table -8 ----- Fruit \*\* Example Ratio \*\* Example 17 18 19 20 21 22 23 24 9  
 10 11 ----- plating bath \*4 1 2 3 4 5 6 7 8 1 2 3 Pervasion Nothing [ ] Nothing  
 Nothing Nothing Nothing Nothing Nothing \*\*\* \* \* ----- [0024] By  
 the plating bath of this invention with higher pH, it turns out to pervasion having arisen from Table -8 in the ferrite in the plating bath of the example of a comparison with pH smaller than 1 that pervasion did not arise. Thus, if the plating bath of this invention is used, it is clear to a plated object that pervasion of the compound-ized insulating material can prevent effectively.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The Sn-Bi alloy-plating bath characterized by containing at least a kind of compound chosen from the group which consists of polyoxy monocarboxylic acid, polyoxy lactone, and these salts.

[Claim 2] The plating bath according to claim 1 whose pH of a plating bath is 2-9.

[Claim 3] The plating approach characterized by performing a Sn-Bi alloy plating to a base using a Sn-Bi alloy-plating bath according to claim 1.

---

[Translation done.]